



TITLE:

AuのSurface Reconstructionと LAPW法による一枚フィルムのバンド 計算(修士論文(1980年度))

AUTHOR(S):

川上, 和人

CITATION:

川上, 和人. AuのSurface ReconstructionとLAPW法による一枚フィルムのバンド計算(修士論文(1980年度)). 物性研究 1981, 36(3): 121-151

ISSUE DATE:

1981-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90344>

RIGHT:

Au の Surface Reconstruction と LAPW 法 による一枚フィルムのバンド計算

大阪大学・理 川 上 和 人

abstract

Au(100) 面は, incommensurate reconstruction ($\sim 5 \times \sim 20$) 構造をとり, バルクの場合に比して格子間隔が縮んだ三角格子を形成していることが知られている。最近の実験により, Au(111) 面においても同様に incommensurate reconstruction が観測され, 低温では一方向に高温では等方的に縮んだ構造をとることがわかった。

我々は, 表面においては, バルクよりも縮んだ状態が自然な長さであるという統一的描像を得, これをもとに簡単なモデルをたて (111) 面における相転移の現象を説明できた。

さらに, 表面における縮みを電子論的に解明するためにバンド計算を行なう予定であるが, 表面のバンド計算の方法として有力と考えられる LAPW 法の Formalism と, LAPW 法を用いたバルクの Cu についての計算結果を報告する。

§ 1 Introduction

近年の超高真空 (Ultra High Vacuum; UHV) 技術等の発展によって, 平らで極めて不純物の少ない清浄な表面が, 種々の物質について得られている。また, 表面に特有な低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction; LEED), 反射型高速電子回折 (Reflected High Energy Electron Diffraction; RHEED) 等の構造測定技術や, オージェ分光 (Auger Electron Spectroscopy; AES) 等の電子構造の測定技術により, 様々な表面の構造が明らかにされている。

表面では, 原子の一方の側の近接原子が失なわれ真空と接することによりポテンシャルが乱れて表面の原子あるいは, その近傍の原子は, バルクとは異なる新しい平衡位置に移動すると思われる。この移動によりバルクとは異なった対称性の表われる reconstruction あるいは, superlattice structure が生じる場合がある。金属については, その殆んどがバルクと同じ (1×1) 構造しか現われないが, Cr, Mo,¹⁾ W,²⁾ Ir,³⁾ Pt,⁴⁾ Au⁵⁻¹³⁾ の表面では, reconstruction もしくは superlattice structure が生じることが知られている。

特に Au は (100) 面⁵⁻¹⁰⁾ においては、表面の一層が incommensurate な ($\sim 5 \times \sim 20$) 構造が現われる。また (111) 面¹¹⁻¹³⁾ では、低温では一方向に縮み、高温では等方的に縮んだ incommensurate reconstruction が現われる。双方の表面は、共にバルクの原子間隔に比して 4~5% 程度縮んだ三角格子である。§ 2 では Au を中心に表面の reconstruction の実験結果についてまとめて報告する。

一般に表面においては、最近接原子数の低下によって残りの近接原子との結合力が強まり、原子間距離が縮む傾向にあると思われる。Au(111) 面での相転移は、表面一層の Au 格子が縮まる傾向にあるとして、縮むことによる弾性エネルギーの利得と、下地に対して incommensurate になることによるエネルギーの損失とのかね合いで説明できると思われる。§ 3 では、この相転移を簡単な現象論的モデルで説明を行なう。また、Au と類似した電子構造をもちながら reconstruction を生じない Ag, Cu と、Au との比較を行なう。

我々は、表面の縮まる傾向について、電子論的立場から解明するために、バンド計算を行なうことにした。表面のバンド計算は種々の方法で行なわれているが、我々は、A. J. Freeman らによる LAPW 法¹⁴⁾ (Linearized Augmented Plane Wave method) を用いて、計算を行なう予定で、§ 4 では LAPW 法と他の方法とを比較すると共に、LAPW 法の Formalism を説明する。バルクの Cu についての計算結果を報告する。

§ 2 Au の reconstructed structure

§ 1 で述べた様に金属では reconstruction の表われる物質は少ない。表面の 2 次元単位胞及び基本格子ベクトルが結晶内部の場合の整数倍となる super-lattice structure が生じるものとしては、Cr, W(100) 面の (2×2) 構造^{1), 2)} が、あるいは、Ir(100) 面の (1×5) 構造³⁾ が知られている。一方、incommensurate reconstruction を生じるものとしては、Au(100),⁵⁻¹⁰⁾ Pt(100) 面⁴⁾ での ($\sim 5 \times \sim 20$) 構造が知られている。これは構造が下地とは異なっており、表面の基本格子ベクトル及び単位胞が結晶内部の場合の非整数倍であり、対称性も異なる三角格子を形成している。

Au(111) 面では、(100) 面と異なり reconstruction は生じていないと思われていた。しかし最近の実験から (111) 面でも ($1 \times \sim 22$) の incommensurate reconstruction が生じていることがわかった。¹¹⁻¹³⁾

以下のこのセクションでは、Au(100) 面と Au(111) 面の reconstruction の性質及び、それに関連した実験について述べる。

§ 2.1 Au(100)の reconstructed structure

一般に(100)面に蒸着を行なった時に、一層ずつ結晶が成長していくような金属では、蒸着する金属が下地と異なる場合には、大半は下地が正方格子であるにもかかわらず、superlattice structureとしての三角格子を形成する。しかしながら同一の原子のみからなる(100)面は、一般に(1×1)構造になり reconstructionを生じない。この例外として三角格子を形成するのが、5d遷移金属のIr, Pt, Auである。Irはcommensurate reconstructionの(1×5)構造³⁾を、Au, Ptは(～5×～20)のincommensurate reconstructionを生じる。reconstructionが5d遷移金属に限られ、類似した電子構造をもつCu, Ag等の3d, 4d遷移金属でreconstructionが生じないことは興味深い。

Au(100)面のreconstructionは1967年にD. G. Fedakらによって最初に報告されて以来多くの実験が行なわれ、その構造がしだいに明らかになってきた。この構造は、不純物に対し非常に敏感で、当初考えられていた様に不純物に起因するのではなく、むしろ不純物の非常に少ない清浄な面でreconstructionが生じることがわかっている。

また、長周期的なincommensurateな構造であることと、分解能が悪かったために(1×5)構造や(110)面型の構造であるとか、種々の構造模型が考えられていた。しかし、G. E. Rhead⁸⁾によって、この構造は角度が60°の正確な正三角形からなる三角格子で一辺の長さがバルクの場合の原子間距離よりも4.4%短くなっていることが示された。

このreconstructionはpositive ion channeling spectroscopy (PICS)を用いて、表面の只一層のみで生じていることが確かめられている。¹⁵⁾

また、reconstructionが生ずるには、Ag(100)面にAu(100)面を蒸着すればよいことがわかっている。¹⁶⁾

(～5×～20)構造は、約800℃まで熱することにより(1×1)構造への相転移が起こる。この相転移は可逆的で冷却すれば再び(～5×～20)構造が得られる。¹⁷⁾

(1×1)構造は、200 eVの酸素イオンで衝撃することによっても得られる。⁹⁾ 酸素イオンに限らず、一酸化炭素やチッ素イオンで衝撃しても(1×1)構造が見られる。ただし200 eV以下のエネルギーで衝撃しても規則的な構造は得られない。この(1×1)構造は準安定な状態で、室温において酸素を解離させても構造は変化しないが、100℃まで熱すると再び、(～5×～20)構造が得られる。各々の段階でのElectron energy Loss Spectrum (ELS)が測定されているが、Au原子の配列の仕方により電子構造が異っている事がわかる。また(～5×～20)構造のELSは(111)面のELSと類似していることも報告されている。ただ衝撃による(～5×～20)構造から(1×1)構造への転移を引き起こす過程は単純な散乱過程によるも

のではなく、 Ar^+ を衝撃した場合には、どんなエネルギーで衝撃しても乱れた ($\sim 5 \times \sim 20$) 構造しか得られない。また、この乱れた構造が規則的な構造にもどるには 250°C の温度が必要である。

また ($\sim 5 \times \sim 20$) 構造のうえに、Ag, Cu, Pd を一層蒸着させると (1×1) 構造に変化する。⁶⁾ ただし、Pd を蒸着させる場合には、完全な (1×1) 構造が得られず、乱れた構造になっている。

これらの事実は ($\sim 5 \times \sim 20$) 構造は必ずしも非常に安定した状態ではないことを示している。

Au と同じ IB 金属の Cu, Ag は、Au と類似した電子構造をもつにもかかわらず (1×1) 構造しか表われない。これに関連して Palmberg らはこれらの (100) 面に相互の原子を蒸着し、LEED によって観測して、様々の構造を得ている。⁶⁾

i) Cu(100) 面への Au, Ag の蒸着

Cu(100) 面へ Ag を一層蒸着すると Cu(100)-(10×2)-Ag 構造が得られる。Ag はバルクにおいてその格子定数が、Cu よりも 14% 大きい、(10×2) の三角格子を形成する Ag は、バルクに比して Cu [110] に 1.7% 縮み、Cu [$\bar{1}10$] 方向に 2% 伸びている。この構造は、Ag 原子をさらに蒸着していくと伸縮が次第に消失しバルクの構造に似てくる。

Cu(100) 面に Au を一層蒸着すると、Ag と同じ様に三角格子を形成し Cu(100)-(14×2) Au 構造が現われる。Au はバルクにおいて Ag とほとんど同じ格子定数をもつが (14×2) 構造では、Cu [110] 方向に 5% 縮み、Cu [$\bar{1}10$] 方向に 2% 伸びており、Cu [110] 方向の縮みは、Au の方が Ag よりも 3.3% 大きい。ただし -50°C で蒸着した場合である。

ii) Pd(100) 面への Ag, Au の蒸着

Ag を Pd(100) 面蒸一層蒸着させると、(1×1) 構造が得られる。ところがさらにもう一層蒸着させると、一層目も構造が変化して、Pd(100)-($1 \times \sim 8$)-Ag の長方格子構造が得られる。この Ag の二層は、Ag のバルクの原子間隔よりも Pd [$\bar{1}10$] 方向に 4.7% 縮み、Pd [110] 方向に 9.5% 伸びている。さらに蒸着をすれば、三層目では、一方向への incommensurate な構造が見られるが、四層以上では (1×1) の構造パターンしか得られない。

一方、Au を Pd(100) 面に一層蒸着すると、Ag の場合と同様に (1×1) 構造が得られる。この場合に Au はバルクの原子間隔に比して 4.7% 縮んでいる。この値は、Cu における縮みの大きさとほぼ同じである。さらに蒸着していくと、一方向に、Pd に対して incommensurate な相が表われて 4 層蒸着すると Pd(100)-(1×7) Au 構造が得られる。これは Ag の場合と異なり、三角格子を形成しており [110] 方向に 4.7% 縮んでいる。さらに Au を蒸着して

いくと10～15層で通常のAu(100)面と同じ($\sim 5 \times \sim 20$)構造が見られる。

iii) Au(100)面へのAg, Cu, Pdの蒸着

Au(100)面にAg, Cu, Pdを一層蒸着すると、いずれも(1×1)構造があらわれ、元のAuの($\sim 5 \times \sim 20$)構造は消失する。

iv) Cu-Auの合金

合金Pd-Ag, Pd-Au, Au-Ag, Au-Cu, Cu-Agのうち、バルクにおいて規則合金となるのはAu-Cuだけであるが、表面においても同様である。室温でCu(100)面にAuを蒸着すると -50°C で蒸着した場合と異なり、 $c(2 \times 2)$ のCuAu Iのバルクの合金系によく似た構造が現われる。さらにAuを蒸着すると三角格子が得られる。一方、Au(100)面にCuを蒸着して $c(2 \times 2)$ 構造を得ようとしてもできない。この違いは、Au表面が5%縮んでいるものとすれば、Au(100)面に $c(2 \times 2)$ CuAu構造を形成しようとする、7.5%の伸びを必要とする一方、Cu(100)面の場合には、2.5%縮みでよいことから説明できよう。

これらの実験からAuは表面において5%程度縮む傾向をもつと思われる。一方Cu, Agでは、それが認められないことがわかる。

§ 2.2 Au(111)面のreconstruction

Au(111)面が(100)面と同様にreconstructionが生じていることが、最近LEED¹⁸⁾等によってわかった。Y. Tanishiroらは、実空間の様子を直接観測できるTransmission electron microscopy (TEM)及び、より分解能の高いTransmission electron diffraction (TED)によってこのreconstructionの性質を詳しく調べている。¹¹⁻¹³⁾

Au(111)面のTEMによれば、 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向の一つに垂直な6.3 nm間隔のしま模様が見られる。また、TEDによれば、下地のAuの $\{10, 0\}_{\text{hex}}$ 反射の回わりに余分なスポットが見られる。これらの事実は、表面が、 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向に、バルクの場合に比して4%程縮んだ構造を形成していることを示すものである。

この構造は、Auの(111)面が10層程度になってはじめて観測される。また、縮みは一樣ではない。

また、Au(111)面のincommensurateな縮みは低温では上記の様に $\langle \bar{1}10 \rangle$ の一方方向にのみ表われているが、約 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ になると元のしま模様が弱くなると同時に、それに垂直な方向にしま模様が表われ、一方TEDのパターンも変化する。これらは約 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で3%等方的に縮んだ構造に相転移していることを示すものである。さらに温度を上げると、しま模様がしだいに消失し、同時にまたTEDパターンの余分なスポットが消失していき、約

900℃以上では完全に消失してしまう。即ち、温度の上昇と共に次第に構造の縮みがなくなり約900℃でバルクの格子定数と同じ、いわば(1×1)構造に変化する。この相転移については、次のセクションで、現象論的なモデルを用いて説明する。

(100)面の場合と同様に、この縮みのない(1×1)構造は、Arイオンを3 KeVで衝撃することによっても観測される。

縮みの生じたAu(111)面にAg, Pd, In, Cu, Pb等を一層蒸着すると、(100)面の場合と同様に、4%の縮みは消失して(1×1)構造になる。しかしPdを蒸着した場合は、一層ずつ蒸着されず島を形成してしまい、数層蒸着すると misfit dislocation が観測される。

上記の蒸着の温度を高くすると、蒸着した原子がすぐにAu原子の間に侵入して、合金化される。Pdの場合、蒸着していった層を増していくと、しま模様の間隔が広がり、13層程度蒸着すると、しま模様は消失するが、これを anneal にて合金化すると再びしま模様が表われる。同様のしま模様がAg, Inについても観測されている。Pd, Ag, Inの濃度に対するしま模様の間隔の変化は、Pd, Agに対しては濃度の増加と共にしま模様の間隔は広がり、Inの場合には、その逆になっている。

また室温で成長したAuの表面では、不一致転位の導入のために障壁が存在して、表面層は等方的に縮んだ構造になり、熱処理によってこの構造は不可逆的に安定な非等方的な縮みの構造に変化することがわかっている。

Tanishiroらは、さらに極めて興味深い実験を行なっている。彼らはAu-InとPd-Au合金を下地にしてIn, Pdの濃度を变化させることによって、格子定数を変化させ、その上に、Auを一層蒸着させてしま模様の間隔を測定した。その結果、格子定数が大きいほどしま模様の間隔が小さくなる事がわかった。

これは、表面一層のAuの<110>方向の縮みが純粋なAuのバルクの場合に比して4%であるとすれば、実験結果とよく一致することがわかっている。

§ 2.3 Au(100)面とAu(111)面との比較

§ 2.2, 2.1に示した実験結果から、Auの(100)面と(111)面のreconstructed structureはよく似ていることがわかる。そこでこれら2つの類似点を以下に箇条書きにして示す。

- i) Au(100)面とAu(111)面の表面一層は共にバルクの格子間隔に比して4~5%縮んだ(但しAu(111)面は一方向にのみ)三角格子で下地に対して incommensurate になっている。
- ii) (100)面と(111)面の reconstruction は共に800~900℃以上では commensurate な、

- (1×1) 構造になる。但し (111) 面は途中で等方的に縮んだ相に変化する。
- iii) (100) 面と (111) 面の reconstruction は、共にイオンを適当なエネルギーで衝撃することによって (1×1) 構造に変化する。
- iv) (100) 面と (111) 面の reconstruction は Ag, Cu 等を一層蒸着することにより (1×1) 構造に変化する。ただし Pd を蒸着した場合には、乱れた構造になる。
- v) (100) 面と (111) 面の reconstruction による縮みは、下地の格子定数が変化してもあまりその大きさは変化しない。
- vi) reconstruct した (100) 面と (111) 面の ELS はよく似ており、類似した電子構造をもつ。
- vii) (100) 面と (111) 面の reconstruction は、共に不純物に対して敏感である。

これらの多くの類似性は、Au 表面の縮みが下地の構造にあまり依存しない事を示すものと思われる。

§ 3 Au 表面の reconstruction の現象論的説明

§ § 3.1 表面における縮みについて (Ag, Cu との比較)

ほとんどの金属の場合、表面での配列の仕方は金属結合が方向性を持たないことから、球状のモデルによって説明が可能である。Skapski¹⁹⁾, Oriani²⁰⁾ らが指摘しているように、最近接原子数が表面の存在によって減少した場合に、失なわれた原子との結合に関与していた価電子は、残りの結合力を強くするようになる。この効果によって表面の層の原子間の結合力が増して、reconstruction が引き起こされる可能性がある。しかしながら実験事実によれば、一般の金属においては、結合力の増大が reconstruction を引き起こすほどの強さを持たないことを示している。表面で三角格子の reconstruction を生じるのは、Ir, Pt, Au の $5d$ 遷移金属に限られていることは注目すべき事である。実際 Au と類似した電子構造をもつ $3d$, $4d$ 遷移金属 Cu, Ag (特に Ag は格子定数もほぼ同じである。(Table 1)) では reconstruction は見られない。Palmberg らの指摘する様に電子構造を考えると Au と Ag, Cu とを比較すると最も異なる点は、Au の $5d$ 殻が非常にやわらかい点であろう。即ち、Au の $5d$ 電子はゆるく束縛されており、またその結果逆に $6s$ 電子は強く束縛されている。実際、Au の原子半径は、イオン半径とあまり違わないが、Cu, Ag は Au の場合に比してかなりその差が大きい。(Table 1)

また Au では、 $5d$ レベルと $6s$ レベルが近接しており、その結果、基底状態 $5d^{10} 6s^1$ と

Table 1 Cu, Ag, Au の対比表

	Cu	Ag	Au
電 子 配 置	$3d^{10} 4s^1$	$4d^{10} 5s^1$	$5d^{10} 6s^1$
最外殻の d 電子のエネルギーレベル (Ry)	- 0.7431	- 0.9300	- 0.92
最外殻の s 電子のエネルギーレベル (Ry)	- 0.5091	- 0.4724	- 0.4775
原 子 半 径 (Å)	1.28	1.44	1.44
イ オ ン 半 径 (Å)	0.96	1.13	1.37
バルクにおける原子間隔 (Å)	2.54	2.89	2.88
基底状態 ($d^{10} s^1$) と励起状態 ($d^9 s^2$) とのエネルギーの差 (eV)	1.4	2.7	1.1
d バンドと Fermilevel との差 (eV)	2.0	4.0	2.0
2原子分子の解離エネルギー D_0 (kcal/mol)	45.5	37.6	51.5
昇華エネルギー H で還元した $\tilde{D}_0 = D_0/H$	0.55	0.54	0.63
2原子分子の原子間距離 (Å) (バルクとの比)	2.219 (0.868)	— —	2.479 (0.858)

励起状態 $5d^9 6s^2$ とのエネルギー差は, Cu, Ag に比して小さい。(Table 1)

この原子の電子構造の特徴は, バルクでバンド構造を形成した時に, d 軌道と sp 軌道とが強く混成する方向に働く。この結果 d バンドとフェルミレベルとの差が小さい。(Table 1)

原子と結晶の中間状態である 2 原子分子を考えてみよう。Cu², Ag², Au² の解離エネルギーを比較すると, Au² の解離エネルギーは他に比して大きく, 昇華のエネルギーとの比を比較しても同様である。この事実は, 原子の $5d^{10} 6s^1$ だけからでは説明できず, s 軌道と d 軌

道との強い混成の効果であることが指摘されている。²¹⁾ この結果は、原子間距離にも反映している。(Table 1)

これらの事実から、金属の表面の構造を考えてみると、最近接原子が減少した際に、原子間距離が収縮することにより、強い混成軌道が形成されて結合エネルギーが増大する可能性があることが示される。極端な場合を考えれば、2原子分子では f.c.c. バルクの場合に比して、最近接原子数は 1/12 に減少しているが、その原子間距離はバルクに比して 14 % も減少している。(100) 面、(111) 面の場合、最近接原子数は夫々 8/12, 9/12 であり 4-5 % の縮みが生じてもおかしくはないと思われる。

最近接原子数が減少したときに結合力が強まる効果を考える際に次の点に注意する必要がある。まず、結合力の増大は、原子間距離の減少によるものであり、もし、表面の配列がバルクのままであれば結合力は増大しない。また、表面の一層と二層との間の距離が縮まり、それら2層の間の結合力が強まる可能性があるが、2層目では最近接原子数は、バルクの場合と同じであるのでこの効果は小さいと考えられる。次に、金属原子の価電子が、隣接原子との相互作用によって原子の配列に対して強くその状態が依存している場合に、表面の原子価はバルクに比してかなり小さくなると思われる。Ib 金属の場合には、表面の原子価は、独立した原子の1の価とバルクの大きな原子価の中間状態にあると思われ、この効果によって表面原子間の結合のエネルギーはバルクに比して減少するであろう。

もし上記の二つの効果が大きい場合、表面の原子間の結合力が、縮みの効果によって大きくなると思われる。この原子間距離の縮みによって、その縮んだときの長さが表面での自然な長さとなり、より大きな相互作用によって実効的原子価が大きくなると思われる。そしていったん縮みが生じれば、下地との一対一の対応がなくなるために、最密な配置である三角格子に相互作用によってなると思われる。

この様に、最近接原子数の減少により reconstruction が生じると思われる。従って reconstruction が生じた表面にさらに一層加えた場合に、最近接原子数がバルクの場合と同じになるために、縮みがなくなり reconstruction が消失すると考えられる。これは Au の表面一層のみが reconstruction を生じ、Ag, Cu 等を蒸着すれば reconstruction が消失する事実を説明するものである。

§ § 3.2 Au(111) 面の相転移の現象論的説明

上記の様に、Au は表面において縮むことによりエネルギー的に得すると思われるが、下地との misfit によるエネルギーを無視した場合に、Au 格子がある。バルクとは異なる原子間

距離をもつときに表面の弾性エネルギーが最小となることを仮定することにより，Au(111)面での一方向から等方的縮みへの相転移を現象論的に説明できる。

まず，下地によるポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は，表面の一層の周期とは関係なく，バルクの周期性を保っているとすれば，2次元逆格子ベクトル \mathbf{K}_{mn} を用いて Fourier 展開することが可能である。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{mn} V_{mn} \exp(i\mathbf{K}_{mn} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.1)$$

$$\mathbf{K}_{mn} = \frac{2\pi}{a} m \mathbf{e}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} n \mathbf{e}_y \quad (3.2)$$

但し， a は x 方向即ち $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向の格子定数である。(Fig. 1) また $m+n$ は奇数である。

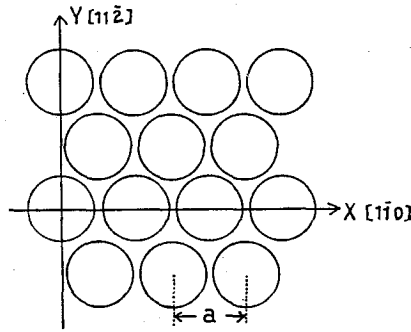


Fig. 1 Au(111)面での x 軸， y 軸のとり方。
 a は x 方向の原子間隔。

ここで，次の4つの状態を考える。

- (1) 表面の原子が周期ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の極小点に位置する commensurate な状態
- (2) x 方向即ち $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向にのみ一様に縮んで incommensurate になっている状態
- (3) y 方向即ち $\langle \bar{1}1\bar{2} \rangle$ 方向にのみ一様に縮んで incommensurate になっている状態
- (4) x ， y 両方向に一様に縮んで，両方向について incommensurate になっている状態

各々の状態に対して全表面原子について平均したエネルギーを見積る。

状態(2)では，表面の原子は x 方向については incommensurate に位置しているので x 方向について平均したときに $m=0$ の項のみが残る。

$$\tilde{V}(2) = V_{00} + V_{02} + V_{04} + \dots \quad (3.3)$$

同様に状態(3)では, $n=0$ の項のみが残る。

$$\tilde{V}(3) = V_{00} + V_{20} + V_{40} + \dots \quad (3.4)$$

ここで $V(\mathbf{r})$ が次の形に表わされるとする。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{ij} v(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}|) \quad (3.5)$$

但し, \mathbf{R}_{ij} は2次元格子ベクトルである。 v が Gauss 関数に類した形であるとすれば, その Fourier 関数 $V(K)$ も, 逆格子ベクトルの大きさにのみに依存し, また, 単調減少関数になるものと期待できる。従って

$$|\mathbf{K}_{02}| < |\mathbf{K}_{20}|$$

であるから

$$V_{02} < V_{20} \quad \text{となり,} \quad \tilde{V}(3) > \tilde{V}(2)$$

と期待できる。もし一方向に縮みが生じるものとすれば, x 方向即ち $\langle 110 \rangle$ 方向に縮みが生ずる。言いかえれば, 下地の原子が最も密に並んだ方向に縮みが生じやすい。

状態(1), (4)について平均をとれば

$$\tilde{V}(1) = V_{00} + V_{11} + V_{20} + V_{02} + \dots \quad (3.6)$$

$$\tilde{V}(4) = V_{00} \quad (3.7)$$

次に, 表面原子間の相互作用のエネルギーについて考える。我々は表面の一層を2次元の等方的な連続体として扱う。また, 表面の弾性エネルギー E_S は下地の格子に対して incommensurate に縮んだ状態で最低となるものとし, ひずみ e_{xx} , e_{yy} はこの状態からのずれで測定する。

$$E_S = \frac{1}{2} (\lambda + 2\mu) (e_{xx}^2 + e_{yy}^2) + \lambda e_{xx} e_{yy} \quad (3.8)$$

commensurate にひずんだときの e_{xx} , e_{yy} は, $e_{xx} = e_{yy} = \eta$ であるとすれば, 状態(1)の一原子当たりの全エネルギーは, (3.6) (3.8) より

$$E(1) = \tilde{V}(1) + 2(\lambda + \mu) \eta^2 \quad (3.9)$$

状態(2)では,

川上和人

$$e_{xx} = \eta, \quad e_{yy} = \eta$$

であり、このときに E_S を最低にする e_{xx} は

$$e_{xx} = -\frac{\lambda \eta}{\lambda + 2\mu} \quad (3.10)$$

で与えられる。従ってこのときの全エネルギーは

$$\begin{aligned} E(2) &= \widetilde{V}(2) + \frac{1}{2} (\lambda + 2\mu) \eta^2 - \frac{(\lambda \eta)^2}{2(\lambda + 2\mu)} \\ &= \widetilde{V}(1) + A_1 + \frac{1}{2} (\lambda + 2\mu) \eta^2 - \frac{(\lambda \eta)^2}{2(\lambda + 2\mu)} \end{aligned} \quad (3.11)$$

但し

$$A_1 = \widetilde{V}(2) - \widetilde{V}(1) = -V_{11} - V_{20} - \dots \quad (3.12)$$

状態 (4) では

$$\begin{aligned} E(4) &= \widetilde{V}(4) \\ &= A_1 + A_2 + \widetilde{V}(1) \end{aligned} \quad (3.13)$$

但し

$$A_2 = \widetilde{V}(4) - \widetilde{V}(2) = -V_{02} - V_{04} - \dots \quad (3.14)$$

これらの3つの状態を比較すれば (3.9) (3.11) (3.14) から

$$\delta E_{42} = E_4 - E_2 = A_2 - \frac{2\mu(\lambda + \mu)\eta^2}{\lambda + 2\mu} \quad (3.15)$$

$$\delta E_{12} = E_1 - E_2 = \frac{2\lambda(\lambda + \mu)\eta^2}{\lambda + 2\mu} + A_2 - A_1 - \delta E_{42} \quad (3.16)$$

状態 (2) が安定であるためには

$$\delta E_{42} > 0, \quad \delta E_{12} > 0$$

でなければならない。

ところが、

$$|K_{11}|^2 = |K_{02}|^2$$

に注意すれば、 $V_{11} = V_{02}$ であることから、(3.12) (3.14) から、 $A_1 = A_2$ であることがわかる。そこで

$$A_1 = A_2 = A$$

と仮定すれば、状態(2)が安定であるための条件は

$$\frac{2(\lambda + \mu)^2 \eta^2}{\lambda + 2\mu} > A > \frac{2\mu(\lambda + \mu) \eta^2}{\lambda + 2\mu} \quad (3.17)$$

(3.17) 式は、 $\lambda = 0$ のときに成立しない。従って、表面の一層が y 方向に伸びて commensurate に配列した場合に、 $\lambda_{e_{xx} e_{yy}}$ の弾性エネルギーのために x 方向の縮みは、固有の縮みよりも大きく縮むことがわかる。

このモデルに従って Au(111) 面の相転移を説明すれば、まず低温においては、(3.17) 式が満たされて $\langle 110 \rangle$ 方向に縮んでいたのが高温になると、 $A_1 = A_2$ で与えられる misfit によるエネルギーが小さくなり等方的に縮んだ相が表われることになる。このモデルによれば $\langle 110 \rangle$ 方向に縮んだときの縮みと、等方的に縮んだときの縮みの大きさが、(3.10) 式で与えられる分だけ大きい、これは実験事実と一致する。

また、このモデルでは約 900°C 以上で表われる (1×1) 構造を説明できないが、これはむしろ蒸発や拡散によるものと思われる。

一方、このモデルで (100) 面を考えれば ($\sim 5 \times \sim 20$) 構造は状態(4)に対応しており、約 800°C での (1×1) 構造への転移は、(111) 面と同様に蒸発や散逸の効果によるものと思われる。

また、このモデルでは、実験で観測される縮みの非一様性を無視したが、この効果は二次的なものであると考えてよいと思われる。しかし、これも含めた扱いがモデルの改良には必要と思われる。

§ 3.4 電子論的アプローチ

我々は、このセクションで現象論的立場から表面においては、バルクよりも短かいある原子間距離が自然な長さとなっているという描像を得るとともに、この描像により統一的に現象が説明できることを示した。

そこで我々は、さらに表面の格子が縮む傾向をもつということを電子論的立場から説明する

ためにバンド計算を行なうことにしたが、incommensurate reconstruction の生じた表面では、下地も考慮に入れれば無限個の不等価な原子が存在しバンド計算は不可能であると思われる。しかしながら、§ § 3.2 の議論より下地に対して incommensurate である結果、逆に下地を平均化し misfit のエネルギーを無視しても第一近似ではよいことがわかった。そこで我々は、一枚のフィルムが平均化された下地、例えばジェリウム模型に接している様な構造モデルを考え、そのバンド計算から縮む傾向を示すことを考え、その方法について次のセクションで示す。

§ 4 フィルム マッフィン・ティンの LAPW 法

§ § 4.1 他の計算法との比較

表面のバンド計算は、種々の方法で行なわれているが、いずれもバルクの場合にはない困難さが存在する。即ち多くの不等価な原子を含む大きい単位胞を取り扱かわねばならない事である。表面に垂直な方向 (z 方向) には、周期性がないために、ブロッホの定理を用いることができない。この様な困難さを克服するために、いくつかの構造的モデルが考えられている。

最も簡単なモデルとして、バルクの半分なくした半無限結晶を考え、真空と接することによる効果をバルクからの摂動と考える方法がある。²²⁾ しかしながら、真空側の寄与が摂動的に扱い得る程小さいかどうか疑問があり、また reconstruction を生じた表面には適用できない。

何層からかなる板と真空とを交互に無限に重ね合わせたサンドイッチ構造を考えることによって z 方向の周期性を回復する方法がある。²³⁾ この場合には、通常バルクのバンド計算を適用できるのであるが、板と板との間の相互作用をなくすには、真空領域を大きく取らねばならず、さらに真空側に正しく減少する様に板の内部の波動関数が振るまわねばならない。このためには、 z 方向に関して多くのパラメータが必要であり、計算が大規模なものになってしまう。

我々の用いるフィルムモデルについては、一枚～数十枚のフィルムについて種々のバンド計算が行なわれており、それによれば、局所状態密度は 2, 3 層目でバルクにおける状態密度と殆んど同じになっており、フィルムモデルによって十分なバンド情報が得られると思われる。

計算の方法についても、いくつかの方法がなされている。

LMTO 法²⁴⁾ (Linear Muffin Tin Orbital method) は、マッフィン・ティンの軌道関数によって、例えば遷移金属の場合 s , p , d 軌道の 9 個の関数によって計算を行なうもので、扱う行列が小さいので多くの計算が行なわれているが、原子が移動したときにセルの形が変化するために原子間力を計算する場合には不便である。

KKR法²⁵⁾ (Korringa-Kohn-Rostoker method) による方法も用いられているが、マッフィン・ティンポテンシャルを扱った場合には、上記のLMTO法と同等である。

pseudo potential によるOPW法²³⁾ (Orthogonal Plane Wave method) の計算は、バルクにおいてもmRyの正確さをもつには少なくとも100個のOPWが必要であり、計算が莫大なものになってしまう。

LCAO法²⁶⁾ (Linear Combination of Atomic Orbital method) を用いた計算も行なわれているが、真空側の扱いを単にAOの重ね合わせにしており、扱いに疑問がある。また、計算には、占められる凡ての原子軌道が必要で4d-5d遷移金属を扱うには不適當と思われる。

我々の用いるAPW法は、APW法のマッフィン・ティン軌道関数をエネルギーについて一次になる様に近似する方法であるが、エネルギー固有値の正確さをそこなうことなしに次の様な利点を生んでいる。

第一に、永年方程式が、エネルギーについて一次で表わされるために、通常の行列の対角化法によって容易に固有値と固有ベクトルを求めることができる。

第二に、APW法で生じる、発散の問題をさけることができる。

第三に、基底関数が全領域でなめらかであり、取り扱いが容易であり、一般のポテンシャルを扱うことが可能である。

また、表面におけるバンド計算はセルフ・コンシステントに取り扱う事が必要でありLAPW法では比較的容易にセルフ・コンシステントな扱いができると思われる。

§ 4.2 Formalism

1) フィルム マッフィン・ティン ポテンシャル

LAPWの基底関数は、フィルムマッフィン・ティンポテンシャルから得られる。フィルムマッフィン・ティンポテンシャルは、Fig. 2 に示す様に3つの領域からなっている。

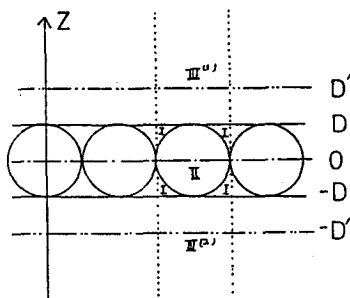


Fig. 2 フィルム マッフィン・ティン ポテンシャル

領域 (I) は、ポテンシャルが一定の中間領域である。領域 (II) は、マッフィン・ティンの球の内部であり、球対称なポテンシャルになっている。領域 (III) は、真空領域あるいは外部領域で、図の $|z| > D$ の領域で無限大の大きさをもつ。この領域のポテンシャルは z にのみ依存している。単位胞は図の点線で囲まれた ($z = -\infty \sim +\infty$) の領域である。

今回の計算では、フィルムは一層であるが、計算が可能な限り何層にでも拡張できる。その場合には、単細胞中に多くの原子が存在することになる。また、フィルムポテンシャルを $z = 0$ 平面に対し対称にすることにより、 z について対称な関数と反対称な関数とを独立に取り扱うことが可能で、計算が容易になる。

尚、このフィルムマッフィン・ティンポテンシャルは、基底関数を得るためだけに用いており、一般のポテンシャルを扱う際には、ポテンシャルの形については、何らの仮定も必要としない。

ii) LAPW 基底関数

バルクの APW 法と同様に、ポテンシャル一定の中間領域で平面波的である基底関数はマッフィンティンの球内、及び外側の領域内で、夫々シュレディンガー方程式の解となっている関数によって補強されている。これらの関数は APW 法と異なり、夫々の領域の境界において、平面波と関数値が一致するのみならず、その微分値も一致している。従って、基底関数は、全領域でなめらかである。

中間領域 (領域 (I)) の基底関数は、表面に平行な波数ベクトルをもつ 2 次元平面波と、 z について対称化された一次元平面波の積で表わされている。

$$\varphi_{\mu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (2/\Omega)^{1/2} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_\mu)\mathbf{r}] \begin{cases} \cos(k_\nu z); (+) \\ \sin(k_\nu z); (-) \end{cases} \quad (4.1)$$

但し (+) (-) は夫々 $z = 0$ 平面に対して、対称、反対称な関数であることを示している。 \mathbf{k} は 2 次元結晶の運動量ベクトル、 \mathbf{g}_μ は 2 次元逆格子ベクトル、 Ω は単位胞のうち $z = \pm D$ の平面で囲まれた部分の体積である。 k_ν は、任意に定義された $D' (\geq D)$ によって次の様に定義されている。

$$k_\nu = \begin{cases} \nu \pi / D' \\ (\nu + \frac{1}{2}) \pi / D' \end{cases} \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.2)$$

マッフィン・ティンの球内 (領域 (II)) の基底関数は、球面調和関数によって展開され、そ

の展開係数部分は、シュレディンガー方程式の解関数と、そのエネルギーについての微分関数との一次結合で表わされている。

$$\varphi_{\mu\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [A_{\ell m}(\mathbf{k}) u_{\ell}(E_{\ell}, r) + B_{\ell m}(\mathbf{k}) \dot{u}_{\ell}(E_{\ell}, r)] \times Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \begin{cases} i^{\ell} & ; (+) \\ i^{\ell-1} & ; (-) \end{cases} \quad (4.3)$$

但し

$$\dot{u}_{\ell}(E_{\ell}, r) = \left[\frac{\partial u(E, r)}{\partial E} \right]_{E=E_{\ell}}$$

E_{ℓ} はエネルギーパラメーターである。

シュレディンガー方程式の解関数を、あるエネルギー E_{ℓ} を中心に展開してその一次の部分までで近似するのは、良い近似であることがわかっている。これについては、このセクションの終わりで再び述べる。係数 $A_{\ell m}$, $B_{\ell m}$ は、マッフィン・ティンの半径 R において (4.1) 式となめらかに接続する様に決定される。(c.f. Appendix) 本質的には、この様に 2 つの関数を用いることで、本質的に APW 法で表われる発散の問題を解消している。

真空あるいは、外側の領域 (領域Ⅲ) での基底関数は 2 次元平面波と、1 次元シュレディンガー方程式の解及び、そのエネルギーについての微分関数との積で表わされている。

$$\varphi_{\mu\nu}^{(i)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = [A_{\mu\nu}^{(i)} u_{\mathbf{k}\mu}^{(i)}(E_v, z) + B_{\mu\nu}^{(i)} \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(i)}(E_v, z)] \times \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_{\mu}) \mathbf{r}] \quad (4.4)$$

但し、 $i = 1, 2$ は夫々 Ⅲ⁽¹⁾, Ⅲ⁽²⁾ の領域に対応している。また、

$$\dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(i)}(E_v, z) = \left[\frac{\partial \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(i)}(E, z)}{\partial E} \right]_{E=E_{\ell}}$$

E_v はエネルギーパラメータである。

$$A_{\mu\nu}^{(i)}, B_{\mu\nu}^{(i)}$$

は領域の境界 $z = \pm D$ で (4.1) 式と連続かつなめらかに接続するように決定される。

iii) 永年方程式

ii) で定義した基底関数で、求めるべき波動関数 $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を展開する。

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} C_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \varphi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \quad (4.5)$$

(4.5) 式に Rayleigh-Ritz の変分原理を適用して、永年方程式を求めるが、その際 APW 法と異なり、基底関数が全領域でなめらかであるため、境界面上での面積分の項が無く、取り扱いが容易になっている。

$$\sum_{\mu\nu} [H_{\mu'\nu'\mu\nu} - E(\mathbf{k}) O_{\mu'\nu'\mu\nu}] C_{\mu\nu} = 0 \quad (4.6)$$

ハミルトニアン H は、一般のポテンシャルを扱う場合に、元のフィルムマッフィン・ティンポテンシャル H_{FMT} と中間領域及び、外側の領域の補正ポテンシャル ΔH_{IV} マッフィン・ティン球内の非球対称なポテンシャル ΔH_{NS} の3つに分けて考えることができる。

$$H = H_{\text{FMT}} + \Delta H_{\text{IV}} + \Delta H_{\text{NS}} \quad (4.7)$$

LAPW 法では (4.6) 式の H 、 O がエネルギーに依存しないので、通常の固有値、固有ベクトルと求める方法で解くことができる。

§ 4.3 誤差

動径関数及び z の関数をエネルギーについて一次に近似することによる誤差は、次の様に見積もることができる。

まず、 u_l と \dot{u}_l との線型関数 \tilde{u}

$$\tilde{u}_l = (u_l(E_l) + \beta_l \dot{u}_l(E_l)) \quad (4.8)$$

が正しい対数微分を導くとする。

$$\frac{u'_l(E)}{u_l(E)} = \frac{\tilde{u}'_l}{\tilde{u}_l} \quad (4.9)$$

(4.9) 式から β_l を計算すると

$$\begin{aligned} \beta_l &= \frac{u'_l(E) u_l(E_l) - u'_l(E_l) u_l(E)}{\dot{u}'_l(E_l) u_l(E) - u'_l(E) \dot{u}_l(E_l)} \\ &= \frac{W[u(E_l), u(E)]}{W[u(E), \dot{u}(E_l)]} \end{aligned} \quad (4.10)$$

但し、 $W[\dots]$ はロンスキアンである。

ここで $u(E)$ 、 $\dot{u}_l(E)$ を E_l のまわりで Taylor 展開すると、

$$u_l(E) = u_l(E_l) + \delta \dot{u}_l(E_l) + \frac{\delta^2}{2} u_l^{(2)}(E_l) + \dots$$

$$\dot{u}_l(E) = \dot{u}_l(E_l) + \delta u_l^{(2)}(E_l) + \frac{\delta^2}{2} u_l^{(3)}(E_l) + \dots \quad (4.11)$$

(4.11) 式で, (4.10) 式を表わすと

$$\begin{aligned} \beta_l &= \delta \frac{1 - 1/2 \delta^2 N_l + O(\delta^3)}{1 - 3/2 \delta^2 N_l + O(\delta^3)} \\ &= \delta (1 + \delta^2 N_l) + O(\delta^4) \end{aligned} \quad (4.12)$$

但し

$$W[u, \dot{u}] = W[u, u^{(2)}] = 0$$

$$W[u, u^{(3)}] = W[u^{(2)}, \dot{u}] = 3N_l / R^3$$

$$N_l = \int_0^R \dot{u}_l^2 r^2 dr$$

である。このとき変分エネルギーは

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{\langle \tilde{u}_l | H | \tilde{u}_l \rangle}{\langle \tilde{u}_l | \tilde{u}_l \rangle} \\ &= E_l + \frac{\beta_l}{1 + \beta_l^2 N_l} \\ &= E_l + \delta + O(\delta^4) \end{aligned} \quad (4.13)$$

となり, エネルギー誤差

$$\Delta E_l = \tilde{E} - E$$

は $(E - E_l)^4$ に比例することがわかる。もっともこれは, 各々の l 軌道部分を独立に考えたもので実際の誤差とは少し異なる。また真空側の $u(z)$ についても同様に誤差は $(E - E_v)^4$ に比例する。

動径関数のエネルギーパラメータ E_l は, l バンドの中心に取るべきであり, Andersen²⁷⁾によれば l バンドの中心は

$$\frac{u'_l}{u_l} = -\frac{l+1}{R} \quad (4.14)$$

が成立するエネルギーで見積もることができる。我々は、格子定数を決定するのに Total Energy 等を求めて行なうつもりであるが、バルクの場合でもわかっている様に計算の精度を高くしないと計算は困難であり、この方法の様にエネルギーで線型化することの誤差は Total Energy について論ずるには大きすぎる可能性がある。

我々は、この先計算する場合には、より精度を高める様に改良が必要と思われる。

§5 計算の結果 (Cu のバルクのバンド構造)

現在、我々は一枚のフィルムのバンド計算を行なっている。ここでは、フィルムのバンド計算ではなく、LAPW 法を用いて行なった Cu のバルクにおけるバンド計算の結果を示す。

ポテンシャルは、Mattheiss の方法に従って、exchange の寄与と、クーロン力の寄与とを分けて取り扱った。クーロンエネルギーの部分は

$$V_0(r) = 2z/r - U_0(r) \quad (5.1)$$

但し $U_0(r)$ はポアソン方程式

$$\nabla^2 U_0(r) = -8\pi\rho_0(r) \quad (5.2)$$

の解である。 $\rho_0(r)$ は原子の電子密度で Herman, Skillman らの計算結果を用いた。exchange のエネルギーは、Slater の自由電子近似の ($\alpha=1$)

$$V_x(r) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (5.3)$$

を用いた。但し $\rho(r)$ は結晶における電子密度で、隣接原子の寄与は、球対称な寄与のみから計算を行なった。結晶のポテンシャルは、(5.1) の結晶内でのポテンシャルと (5.3) の和として扱った。

上述のポテンシャルを用いて、バルクの Cu バンド計算を行なった結果、Fig. 5 に示す $E(k)$ 曲線を得た。

また我々は、行列の大きさによる固有値の収束性を知るために、行列要素に取り入れる基底関数の個数を、Appendix に示す $G_{\mu\nu}$ の大きさの上限を変化させて、固有値の変化の様子を見た。(Table 3)

Table 2 エネルギーパラメータ E_ℓ が変化したときの
 Γ 点, X 点, L 点におけるエネルギー固有値
 の変化。($RK_{\max} = 7.5$)

(Ry)

E	$E_\ell = 0.15$	$E_\ell = 0.25$	$E_\ell = 0.35$
Γ_1	— .140	— .138	— .136
Γ'_{25}	.223	.223	.224
Γ_{12}	.273	.274	.274
X_1	.102	.104	.104
X_3	.129	.131	.132
X_2	.311	.311	.311
X_5	.325	.325	.325
X'_4	.681	.683	.685
L_1	.106	.108	.109
L_3	.218	.218	.219
L_3	.314	.314	.314
L'_2	.480	.482	.484

LAPW 法では, エネルギーパラメータ E_ℓ が存在するが, このパラメータをかえたときの固有値の変化は Table 2 に与えられている。

我々は, LAPW 法の諸性質をバルクの計算によって得ることができた。

Table 3 からわかるように, 少なくともバルクの場合には, 30~40 個の基底関数を取ることにより mRy 程度の誤差にすることができる。

Table 2 によれば, エネルギーパラメータ E_ℓ は 0.1 Ry 程度変化しても, あまり固有値は変化しない。§ 4 で述べた様に, 解関数をエネルギーの一次関数で表わした時の誤差は, エネルギー固有値に対して

$$|E - E_\ell|^4$$

Table 3 RK_{\max} の違いによる, Γ 点, X 点, L 点
でのエネルギー固有値の変化。() の行は
マトリックスの大きさを示している。
($E_{\ell} = 2.5 \text{ Ry}$)

(Ry)

	$RK_{\max} = 6.0$	6.5	7.0	7.5
(Γ)	15	27	27	51
Γ_1	— .138	— .138	— .138	— .138
Γ'_{25}	.254	.226	.226	.223
Γ_{12}	.293	.280	.280	.274
(X)	22	22	32	40
X_1	.127	.127	.106	.104
X_3	.164	.164	.142	.132
X_2	.323	.323	.323	.311
X_5	.334	.334	.325	.325
X'_4	.683	.683	.683	.685
(L)	22	22	32	40
L_1	.110	.110	.110	.109
L_3	.241	.241	.221	.219
L_3	.328	.328	.315	.314
L'_2	.482	.482	.482	.484

に比例している。この誤差に最も強く依存するのは、遷移金属の場合 d 軌道で、Fig. 3 に示すように他の軌道はエネルギーに対して直線的变化するが、 \dot{u}_2 が一定ではなく d 軌道の場合に直線近似は最も大きい誤差を与える。実際、APW 法に対応して、対数微分のエネルギー変化を調べると (Fig. 4) d 軌道は、他の軌道の場合に比して、大きな誤差が存在する。特に高エネルギー側ではより誤差が大きくなっている。

エネルギーの比較等のためには、より誤差が小さくなる様に改良する必要があると考えられ

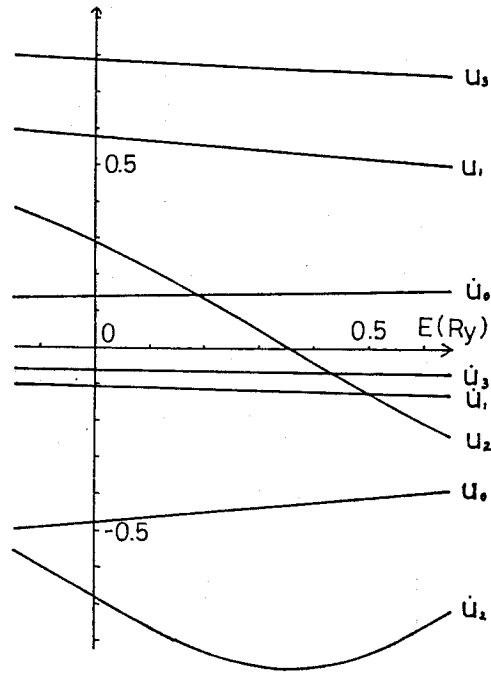


Fig. 3 エネルギーに対する，動径方向の関数 $u_l(E, r)$ 及びそのエネルギー微分関数 $\dot{u}_l(E, r)$ の変化

る。またこの計算では相対論的な効果を見逃しており，Au の計算ではこの効果も考慮に入れる必要があると考える。

§ 6 総 括

§ 3 で論じた様に，表面に於ては，バルクよりも小さなある原子間距離をもつという描像のもとに，種々の実験を説明できると考えられる。そしてまたその固有の原子間距離は下地の構造にあまり依存しないのは，表面の存在によって最隣接原子数の減少による所が大きいためと考えられる。Au の surface reconstruction の出現機構は，Cr，Mo，W のそれとは異なり，Ir，Pt のそれと同じであろう。

我々は § 3 の現象論的議論を縮みの非一様性も加えたより精密な議論をさらに行なう予定である。

一方，又，バルクよりも縮んだ表面固有の原子間距離をもつという描像を，電子論的に明らかにするために，我々はジェリウム模型の上に Au を一層のせたモデルを考え，セルフコンシステントに又，相対論的にバンド計算を行なう予定である。

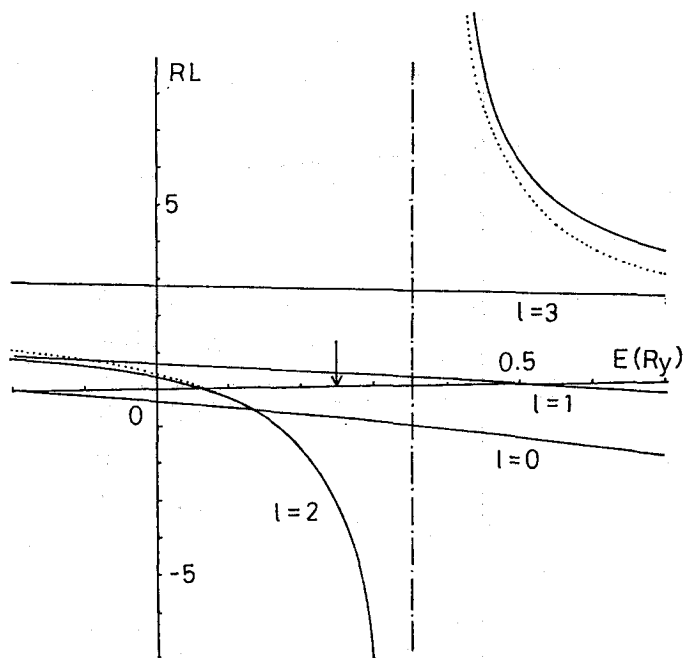


Fig. 4 動径関数 $u_l(E, r)$ の対数微分にマッフィン・ティン半径をかけた値をエネルギーの関数として表わしたグラフ。実線は、矢印で示されたエネルギーのまわりで u_l を展開してその二次までの項で近似したときのグラフ。点線は、確な場合を示しているが $l=0, 1, 3$ では実線と重なり合っている。一点鎖線は対数微分が発散していることを示している。

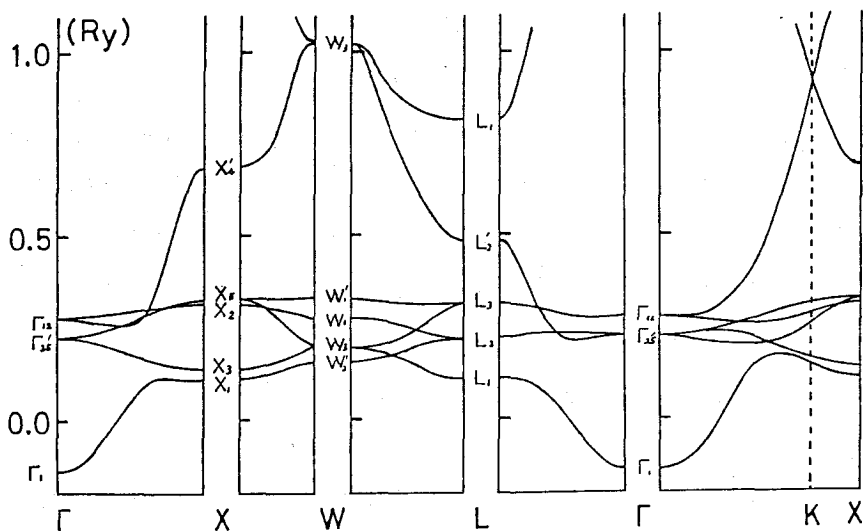


Fig. 5 $RK_{\max} = 7.5$, $E_l = 2.5 \text{ Ry}$ のもとに LAPW 法で計算した Cu のバルクにおける $E(k)$ 曲線。

最後に、御指導下さいました金森順次郎教授並びに赤井久純博士に心から御礼申し上げます。

Appendix

フィルム LAPW 法の Formalism の詳細

(I) マッフィン・ティン ポテンシャル内の動径方向の関数 $u_l(r)$

球対称なマッフィン・ティンポテンシャルに於けるシュレディンガー方程式は、相対論的効果を無視すれば次の様になる。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r u_l)}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u_l + (E - V(r)) u_l = 0 \quad (\text{I.1})$$

u_l は APW 法と異なり次の様に球内で規格化されている。(APW 法では規格化を必要としない)

$$\int_0^R r^2 u_l^2 dr = 1 \quad (\text{I.2})$$

但し、 R はマッフィン・ティンの半径である。

(I.2) 式の様に規格化することにより u_l と \dot{u}_l は直交していることが (I.2) 式をエネルギーについて微分することにより容易に示される。

$$\int_0^R r^2 u_l \dot{u}_l dr = 0 \quad (\text{I.3})$$

次に (I.1) 式をエネルギーについて両辺微分すれば

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r \dot{u}_l)}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \dot{u}_l + (E - V(r)) \dot{u}_l + u_l = 0 \quad (\text{I.4})$$

(I.1) 式に \dot{u}_l をかけ、(I.4) 式に u_l をかけ辺々ひいて、 r について体積積分すれば

$$R^2 \left(\dot{u}_l \frac{\partial}{\partial r} u_l - u_l \frac{\partial}{\partial r} \dot{u}_l \right)_{r=R} = 1 \quad (\text{I.5})$$

(I.5) 式によって、係数 A_{lm}^\pm , B_{lm}^\pm の表式は簡単化されるが、この式は相対論的補正を加えた場合においても $1/c^2$ のオーダーの差しか生じない。

(II) 真空領域の関数 $u_{k\mu}(z)$ について

真空領域での $u_{k\mu}(z)$ の満足するシュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) + (E_v - K_\mu^2) \right] u_{k\mu}(E_v, z) = 0 \quad (\text{II.1})$$

川上和人

(I.3) (I.5) と同様の直交性及び関係式が $u(z)$ についても得られる。 $u_{\mathbf{k}\mu}^{(i)}(z)$ は (I) と同様に真空領域内で規格化されている。

$$\left. \begin{aligned} \int_D^\infty u_{\mathbf{k}\mu}^{(1)}(z)^2 dz &= 1 \\ \int_{-\infty}^{-D} u_{\mathbf{k}\mu}^{(2)}(z)^2 dz &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2})$$

以下 (I) の場合と同様の手順により

$$\left. \begin{aligned} \int_D^\infty u_{\mathbf{k}\mu}^{(1)} \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(1)} dz &= 0 \\ \int_{-\infty}^{-D} u_{\mathbf{k}\mu}^{(2)} \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(2)} dz &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.3})$$

$$(\dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(i)} \frac{\partial}{\partial z} u_{\mathbf{k}\mu}^{(i)} - u_{\mathbf{k}\mu}^{(i)} \frac{\partial}{\partial z} \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(i)})_{z=\pm D} = \pm \quad (\text{II.4})$$

但し、複合は+が $i=1$ ，-が $i=2$ に対応している。

(III) 係数 $A_{\ell m}^\pm, B_{\ell m}^\pm, A_{\mu\nu}^{(i)\pm}, B_{\mu\nu}^{(i)\pm}$

バルクの APW 法と同様に、中間領域の平面波をマッフィン・ティン球面上で展開して

$$\begin{aligned} \varphi_{\mu\nu}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{R}) &= \left(\frac{2}{\Omega}\right)^{1/2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g}_\mu)\cdot\mathbf{R}} \begin{cases} \cos k_\nu z \\ \sin k_\nu z \end{cases} \\ &= \left(\frac{2}{\Omega}\right)^{1/2} [e^{i(\mathbf{K}_\mu+\mathbf{k}_\nu)\cdot\mathbf{R}} \pm e^{i(\mathbf{K}_\mu-\mathbf{k}_\nu)\cdot\mathbf{R}}] \frac{1}{2} \times \begin{cases} 1 \\ -i \end{cases} \\ &= \left(\frac{2}{\Omega}\right)^{1/2} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell j_\ell(G_{\mu\nu} R) Y_{\ell m}(\hat{R}) \\ &\quad \times [Y_{\ell m}^*(\mathbf{K}_\mu+\mathbf{k}_\nu) \pm Y_{\ell m}^*(\mathbf{K}_\mu-\mathbf{k}_\nu)] \frac{1}{2} \begin{cases} 1 \\ -i \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

但し

$$\mathbf{K}_\mu = \mathbf{k} + \mathbf{g}_\mu$$

(III.1) 式が (4.3) 式と、球面上 $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ でなめらかに接続する様に $A_{\ell m}^\pm, B_{\ell m}^\pm$ を定めれば

$$\left. \begin{aligned} A_{\ell m}^{\pm} &= 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} a_{\ell}(\mu, \nu) Y_{\ell m}^{\pm*}(\mu, \nu) \\ B_{\ell m}^{\pm} &= 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} b_{\ell}(\mu, \nu) Y_{\ell m}^{\pm*}(\mu, \nu) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.2})$$

但し

$$Y_{\ell m}^{\pm*}(\mu, \nu) = 2^{-1/2} [Y_{\ell m}^*(\mathbf{K}_{\mu} + \mathbf{k}_{\nu}) \pm Y_{\ell m}^*(\mathbf{K}_{\mu} - \mathbf{k}_{\nu})] \quad (\text{III.3})$$

$$\left. \begin{aligned} a_{\ell}(\mu, \nu) &= j'_{\ell}(G_{\mu\nu}R) \dot{u}_{\ell} - j_{\ell}(G_{\mu\nu}R) \dot{u}'_{\ell} \\ b_{\ell}(\mu, \nu) &= j_{\ell}(G_{\mu\nu}R) \dot{u}'_{\ell} - j'_{\ell}(G_{\mu\nu}R) u_{\ell} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.4})$$

$$\mathbf{K}_{\mu} = \mathbf{k} + \mathbf{g}_{\mu}, \quad \mathbf{k}_{\nu} = k_{\nu} \mathbf{e}_z, \quad G_{\mu\nu} = |\mathbf{K}_{\mu} \pm \mathbf{k}_{\nu}|$$

j_{ℓ} は球ベッセル関数

$$j'_{\ell}(G_{\mu\nu}R) = [\partial j_{\ell}(G_{\mu\nu}r) / \partial r]_{r=R}$$

また途中で (I.5) 式を用いることにより (III.2) 式に R^2 の因子が表われている。

同様に, $A_{\mu\nu}^{(i)\pm}, B_{\mu\nu}^{(i)\pm}$ についても, $z = \pm D$ で対称化された平面波となめらかに接続する様に定めると (II.2) 式を用いる事により式が簡単化されて

$$A_{\mu\nu}^{(1)\pm} = (2/\Omega)^{1/2} [\dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(1)} \begin{Bmatrix} \cos(k_{\nu}D) \\ \sin(k_{\nu}D) \end{Bmatrix} - \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(1)} k_{\nu} \begin{Bmatrix} -\sin(k_{\nu}D) \\ \cos(k_{\nu}D) \end{Bmatrix}]$$

$$B_{\mu\nu}^{(1)\pm} = (2/\Omega)^{1/2} [\dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(1)} k_{\nu} \begin{Bmatrix} -\sin(k_{\nu}D) \\ \cos(k_{\nu}D) \end{Bmatrix} - u_{\mathbf{k}\mu}'^{(1)} \begin{Bmatrix} \cos(k_{\nu}D) \\ \sin(k_{\nu}D) \end{Bmatrix}]$$

$$A_{\mu\nu}^{(2)\pm} = -(\frac{2}{\Omega})^{1/2} [\dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(2)} \begin{Bmatrix} \cos(k_{\nu}D) \\ -\sin(k_{\nu}D) \end{Bmatrix} - \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(2)} k_{\nu} \begin{Bmatrix} \sin(k_{\nu}D) \\ \cos(k_{\nu}D) \end{Bmatrix}]$$

$$B_{\mu\nu}^{(2)\pm} = -\left(\frac{2}{Q}\right)^{1/2} \left[u_{\mathbf{k}\mu}^{(2)} k_\nu \begin{Bmatrix} \sin(k_\nu D) \\ \cos(k_\nu D) \end{Bmatrix} - u_{\mathbf{k}\mu}'^{(2)} \begin{Bmatrix} \cos(k_\nu D) \\ -\sin(k_\nu D) \end{Bmatrix} \right] \quad (\text{III.5})$$

但し { } の上の式は (+) の関数, 下の式は (-) の関数に対応している。

ポテンシャルが $z=0$ 平面に対して対称であるときは

$$\left. \begin{aligned} A_{\mu\nu}^{(2)\pm} &= \pm A_{\mu\nu}^{(1)\pm} \\ B_{\mu\nu}^{(2)\pm} &= \pm B_{\mu\nu}^{(1)\pm} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.5}')$$

(IV) オーバーラップマトリックスとハミルトニアンマトリックス

オーバーラップマトリックスは3項からなる次式で与えられる。 $z=0$ 平面に対して対称である場合には, 対称関数と, 反対称関数とは直交してマトリックスは2つの部分に分けて考えることができる。

$$\begin{aligned} \varphi_{\mu'\nu'\mu\nu}^\pm &= \langle \varphi_{\mu'\nu'}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \varphi_{\mu\nu}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ &= U_{\mu'\nu'\mu\nu}^\pm + \frac{4\pi}{Q} R^4 \sum_l (2l+1) S_l P_l^\pm \\ &\quad + S_{\mu'\nu'\mu\nu} \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

第一項は, 領域 I からの寄与で

$$\begin{aligned} U_{\mu'\nu'\mu\nu}^\pm &= \delta_{\mu'\mu} \delta_{\nu'\nu}^\pm - \frac{4\pi}{Q} R^2 [J(\mathbf{G}_{\mu\nu'}^+, \mathbf{G}_{\mu\nu}^+) \\ &\quad \pm J(\mathbf{G}_{\mu'\nu'}^+, \mathbf{G}_{\mu\nu}^-)] \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

但し

$$\left[\begin{aligned} &= \frac{\sin[(k_{\nu'} - k_\nu)D]}{(k_{\nu'} - k_\nu)D} \pm \frac{\sin[(k_{\nu'} + k_\nu)D]}{(k_{\nu'} + k_\nu)D} \quad (\nu' \neq \nu) \end{aligned} \right]$$

$$A_{\nu'\nu}^{\pm} \left\{ \begin{array}{l} = 1 \pm \frac{\sin [(k_{\nu'} + k_{\nu})D]}{(k_{\nu'} + k_{\nu})D} \quad (\nu' = \nu) \\ = 2 \quad \quad \quad ((+) \text{ の } \nu' = \nu = 0 \text{ のとき}) \end{array} \right. \quad (\text{IV.2'})$$

$$J(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = j_1(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|R)/|\mathbf{x} - \mathbf{y}| \quad (\text{IV.2''})$$

第二項は、領域Ⅱからの寄与である。但し

$$S_l = a_l(\mu', \nu') a_l(\mu, \nu) + b_l(\mu', \nu') b_l(\mu, \nu) N_l \quad (\text{IV.3})$$

$$P_l^{\pm} = P_l(\hat{G}_{\mu'\nu'}^+ \cdot \hat{G}_{\mu\nu}^+) \pm P_l(\hat{G}_{\mu'\nu'}^+ \cdot \hat{G}_{\mu\nu}^-) \quad (\text{IV.3'})$$

$$N_l = \int_0^R \dot{u}_l^2 r^2 dr, \quad G_{\mu\nu}^{\pm} = \mathbf{K}_{\mu} \pm k_{\nu} \mathbf{e}_z \quad (\text{IV.3''})$$

$P_l(x)$ は、ルジャンドル関数である。

第三項は、領域Ⅲ⁽ⁱ⁾からの寄与の項で

$$S_{\mu'\nu'\mu\nu}^{\pm} = \delta_{\mu'\mu} A \sum_{i=1,2} [A_{\mu'\nu'}^{(i)\pm} A_{\mu\nu}^{(i)\pm} + B_{\mu'\nu'}^{(i)\pm} B_{\mu\nu}^{(i)\pm} N_{\mu}^{(i)}] \quad (\text{IV.4})$$

$$N_{\mu}^{(1)} = \int_D^{\infty} \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(1)2}(z) dz, \quad N_{\mu}^{(2)} = \int_{-\infty}^{-D} \dot{u}_{\mathbf{k}\mu}^{(2)2}(z) dz \quad (\text{IV.4'})$$

A はユニットセルの断面積である。

領域Ⅲ⁽¹⁾とⅢ⁽²⁾とでポテンシャルが異なる時には、(+)の基底関数と(-)の基底関数の間にも、オーバーラップマトリックス成分が存在して

$$\begin{aligned} O_{\mu'\nu'\mu\nu}^{\left\{ \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} \right\}} &= \langle \varphi_{\mu'\nu'}^{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{R}) | \varphi_{\mu\nu}^{\mp}(\mathbf{k}, \mathbf{R}) \rangle \\ &= S_{\mu'\nu'\mu\nu}^{\left\{ \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} \right\}} \\ &= \delta_{\mu'\mu} A \sum_{i=1,2} [A_{\mu'\nu'}^{(i)\pm} A_{\mu\nu}^{(i)\mp} + B_{\mu'\nu'}^{(i)\pm} B_{\mu\nu}^{(i)\mp} N_{\mu}^{(i)}] \end{aligned}$$

ハミルトニアンマトリックスは、一般のポテンシャルに対して、次の様な3つの項の和で与えられる。

$$\begin{aligned}
 H_{\mu'\nu'\mu\nu}^{\pm} &= H_{\text{FMT}} + \Delta H_{\text{IV}} + \Delta H_{\text{NS}} \\
 &= \langle \varphi_{\mu'\nu'}^{\pm} | H_{\text{FMT}} | \varphi_{\mu\nu}^{\pm} \rangle + \langle \varphi_{\mu'\nu'}^{\pm} | \Delta V_{\text{IV}} | \varphi_{\mu\nu}^{\pm} \rangle \\
 &\quad + \langle \varphi_{\mu'\nu'}^{\pm} | \Delta V_{\text{NS}} | \varphi_{\mu\nu}^{\pm} \rangle
 \end{aligned}$$

ここで、 ΔV_{IV} 、 ΔV_{NS} は夫々、領域 I、ⅢとⅡの補正ポテンシャルである。

References

- 1) T. E. Felter, R. A. Barker and P. J. Estrup Phys. Rev. Letters **38** (1977) 1138.
- 2) M. K. Debe and D. A. King Phys. Rev. Letters **39** (1977) 708.
- 3) A. Ignatiev, A. V. Jones and T. N. Rhodin Surface Sci. **30** (1972) 573.
- 4) S. Hagastrom, H. B. Lyon and G. A. Somorjai Phys. Rev. Letters **15** (1965) 491.
- 5) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin Phys. Rev. **161** (1967) 161.
- 6) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin J. Chem. Phys. **49** (1968) 137, 147.
- 7) F. Grønlund and P. E. Højilund Nielsen J. Appl. Phys. **43** (1972) 3919.
- 8) G. E. Rhead J. Phys. F **3** (1973) L53.
- 9) J. W. Wendelken and D. M. Zehner Surface Sci. **71** (1978) 178.
- 10) J. Perdureau, J. P. Biberian and G. E. Rhead J. Phys. F **4** (1974) 798.
- 11) K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi, N. Osakabe, Y. Tanishiro and G. Honjo Surface Sci. **86** (1979) 174.
- 12) Y. Tanishiro, H. Kanamori and K. Takayanagi Surface Sci. submitted.
- 13) Y. Tanishiro, H. Kanamori, K. Takayanagi, K. Kobayashi, K. Yagi, and G. Hojo Proc. 8 IVC, 4ICSS (1980) Camsas 684.
- 14) A. J. Freeman, H. Krakaver and M. Posternak Phys. Rev. **19** (1979) 1706.
- 15) D. M. Zehner, B. R. Appleton, T. S. Noggle, J. W. Miller, J. H. Barrett, L. H. Jenkins, and O. E. Schow III J. Vacuum Sci. Technol. **12** (1975) 454.
- 16) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin J. Appl. Phys. **39** (1968) 2425.
- 17) J. G. Fedak and N. A. Gjostein Phys. Rev. Letters **16** (1966) 171 Acta. Met. **15** (1967) 827.
- 18) J. Pedureau, J. P. Biberian & G. E. Rhead J. Phys. F **4** (1974) 798.
- 19) A. S. Skapski J. Chem. Phys. **16** (1948) 389.
- 20) R. A. Oriani J. Chem. Phys. **18** (1950) 575.

- 21) L. L. Ames and R. F. Barrow Trans. Faraday Soc. **63** (1967) 39.
- 22) D. Kalkstein and P. Soven Surface Sci **26** (1971) 85.
- 23) H. Krakauer and B. R. Cooper Phys. Rev. **B16** (1977) 605.
- 24) O. K. Anderen and R. G. Wooley Mol. Phys. **26** (1973) 905.
- 25) W. Kohn Phys. Rev. **B11** (1975) 3756.
- 26) J. G. Gay, J. R. Smith, and F. J. Arlinghaus Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 1289.
- 27) O. K. Anderen Solid St. Commun. **13** (1973) 133.